

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/091316 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 5/18, B29C 49/24, G09F 3/02 (74) Anwalt: LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER; John-F.-Kennedy-Str. 4, 65189 Wiesbaden (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03233 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 28. März 2003 (28.03.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 18 246.9 24. April 2002 (24.04.2002) DE (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): TRESPAPHAN GMBH [DE/DE]; Bergstrasse, 66539 Neunkirchen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BUSCH, Detlef [DE/DE]; Gartenreihe 16, 66740 Saarlouis (DE). KOHEM, Karlheinz [DE/DE]; Zu den Grenzsteinen 49, 66539 Neunkirchen (DE). SCHMITZ, Bertram [DE/FR]; 2, route de nacy, 57200 Sarreguemines (FR). TEWS, Wilfrid [DE/DE]; Goethestrasse 8, 66894 Bechhofen (DE).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF POLYPROPYLENE FILMS FOR IN-MOLD LABELING

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYPROPYLENFOLIEN ZUR IN-MOLD ETIKETTIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to the use of a biaxially oriented microporous film, which contains a propylene polymer and at least one  $\beta$ -nucleating agent and whose microporosity is produced by converting  $\beta$ -crystalline polypropylene when drawing the film, in order to label containers during blow molding.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung einer biaxial orientierten mikroporösen Folie, die ein Propylenpolymeres und mindestens ein  $\beta$ -Nukleierungsmittel enthält und deren Mikroporosität durch Umwandlung von  $\beta$ -kristallinem Polypropylen beim Verstrecken der Folie erzeugt wird, zur Etikettierung von Behältnissen beim Blasformen.

Best Available Copy

WO 03/091316 A1

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/091316 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
B29C 49/24, G09F 3/02

C08J 5/18,

(74) Anwalt: LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER;  
John-F.-Kennedy-Str. 4, 65189 Wiesbaden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP03/03233

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. März 2003 (28.03.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 18 246.9

24. April 2002 (24.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): TRESPAPHAN GMBH [DE/DE]; Bergstrasse,  
66539 Neunkirchen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUSCH, Detlef  
[DE/DE]; Gartenreihe 16, 66740 Saarlouis (DE).  
KOCHEM, Karlheinz [DE/DE]; Zu den Grenzsteinen 49,  
66539 Neunkirchen (DE). SCHMITZ, Bertram [DE/FR];  
2, route de nacy, 57200 Sarreguemines (FR). TEWS,  
Wilfrid [DE/DE]; Goethestrasse 8, 66894 Bechhofen  
(DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL APPLICATION -with- Search Report  
-and-

Two (2) Sheets of Drawings

2002/N-001

(5581\*131)

WO 03/091316 A1

(54) Title: USE OF POLYPROPYLENE FILMS FOR IN-MOLD LABELING

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYPROPYLENFOLIEN ZUR IN-MOLD ETIKETTIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to the use of a biaxially oriented microporous film, which contains a propylene polymer and at least one  $\beta$ -nucleating agent and whose microporosity is produced by converting  $\beta$ -crystalline polypropylene when drawing the film, in order to label containers during blow molding.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung einer biaxial orientierten mikroporösen Folie, die ein Propylenpolymeres und mindestens ein  $\beta$ -Nukleierungsmittel enthält und deren Mikroporosität durch Umwandlung von  $\beta$ -kristallinem Polypropylen beim Verstrecken der Folie erzeugt wird, zur Etikettierung von Behältnissen beim Blasformen.

## VERWENDUNG VON POLYPROPYLENFOLIEN ZUR IN-MOLD ETIKETTIERUNG

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer biaxial orientierten Polypropylenfolie als In-Mould-Etikett beim Blasformen.

Etikettenfolien umfassen ein umfangreiches und technisch komplexes Gebiet. Man unterscheidet verschiedene Etikettiertechniken, welche hinsichtlich der Prozeß-  
10 bedingungen grundverschieden sind und zwangsläufig an die Etikettenmaterialien unterschiedliche technische Anforderungen stellen. Allen Etikettierprozeßen ist gemeinsam, daß als Endergebnis optisch ansprechend etikettierte Behältnisse resultieren müssen, bei denen eine gute Haftung auf dem etikettierten Behältnis gewährleistet sein muß.

15

Bei den Etikettierverfahren werden sehr verschiedene Techniken zum Applizieren des Etikett angewendet. Man unterscheidet zwischen Selbstklebeetiketten, Rundumetiketten, Schrumpfetiketten, In-Mould Etiketten, Patch Labelling etc. Die Verwendung einer Folie aus thermoplastischem Kunststoff als Etikett ist in allen  
20 diesen verschiedene Etikettierverfahren möglich.

Auch beim In-Mould Etikettieren wird zwischen verschiedenen Techniken unterschieden, bei denen verschiedene Verfahrensbedingungen angewendet werden. Allen In-Mould Etikettierverfahren ist gemeinsam, daß das Etikett am  
25 eigentlichen Formgebungsverfahren des Behälters teilnimmt und währenddessen appliziert wird. Hierbei kommen jedoch sehr verschiedene Formgebungsverfahren zum Einsatz, wie beispielsweise Spritzgußverfahren, Blasformverfahren, Tiefziehverfahren.

30 Beim Spritzgußverfahren wird ein Etikett in die Spritzgußform eingelegt und von einem schmelze-flüssigen Kunststoff hinterspritzt. Durch die hohen Temperaturen und Drücke verbindet sich das Etikett mit dem Spritzgußteil und wird zum integralen,

nicht ablösbaren Bestandteil des Spritzlings. Nach diesem Verfahren werden beispielsweise Becher und Deckel von Eiscreme- oder Margarinebechern hergestellt.

- 5      Hierbei werden einzelne Etiketten einem Stapel entnommen oder von einer Rolle zugeschnitten und in die Spritzgußform eingelegt. Die Form ist dabei so gestaltet, daß der Schmelzestrom hinter das Etikett gespritzt wird und die Vorderseite der Folie an der Wandung der Spritzgußform anliegt. Beim Spritzen verbindet sich die heiße Schmelze mit dem Etikett. Nach dem Spritzen öffnet sich das Werkzeug, der  
10      Spritzling mit Etikett wird ausgestoßen und kühlt ab. Im Ergebnis muß das Etikett faltenfrei und optisch einwandfrei auf dem Behälter haften.

- Beim Spritzen liegt der Einspritzdruck in einem Bereich von 300 bis 600 bar. Die zum Einsatz kommenden Kunststoffe haben einen Schmelzflußindex von um die 40  
15      g/10min. Die Einspritztemperaturen hängen von dem eingesetzten Kunststoff ab. In manchen Fällen wird die Form zusätzlich gekühlt und ein Verkleben des Spritzlings mit der Form zu vermeiden.

- Beim Tiefziehen werden unorientierte dicke Kunststoffplatten, meist gegossenes PP  
20      oder PS, in einer Dicke von ca. 200µm erwärmt und mittels Vakuum oder Stempelwerkzeugen in ein entsprechendes Formwerkzeug gezogen oder gedrückt. Auch hierbei wird das einzelne Etikett in die Form eingelegt und verbindet sich beim Formprozeß mit dem eigentlichen Behälter. Es kommen erheblich niedrigere Temperaturen zur Anwendung, so daß die Haftung des Etiketts an dem Behälter ein  
25      kritischer Faktor sein kann. Die gute Haftung muß auch bei diesen niedrigen Verarbeitungstemperaturen gewährleistet sein. Die Verarbeitungsgeschwindigkeiten dieses Verfahrens sind niedriger als beim Spritzguß.

- Auch beim Blasformen von Behältern oder Hohlkörpern ist eine direkte In-Mould  
30      Etikettierung möglich. Bei diesem Verfahren wird ein Schmelzeschlauch durch eine Ringdüse vertikal nach unten extrudiert. Ein vertikal geteiltes Formwerkzeug fährt zusammen und umschließt den Schlauch, der dabei am unteren Ende zugequetscht

wird. Am oberen Ende wird ein Blasdorn eingeführt durch den die Öffnung des Formlings ausgebildet wird. Über den Blasdorn wird dem warmen Schmelzeschlauch Luft zugeführt, so daß er sich ausdehnt und sich an die Innenwände des Formwerkzeugs anlegt. Hierbei muß sich das Etikett mit dem zähflüssigen Kunststoff des Schmelzeschlauchs verbinden. Anschließend wird die Form geöffnet und der Überstand an der geformten Öffnung abgeschnitten. Der geformte und etikettierte Behälter wird ausgestoßen und kühlt ab.

Bei diesen Blasformverfahren beträgt der Druck beim Aufblasen des Schmelzeschlauchs ca. 4-15 bar und die Temperaturen sind wesentlich niedriger als beim Spritzgießen. Die Kunststoffmaterialien haben einen niedrigeren MFI als beim Spritzgießen, um einen formstabilen Schmelzeschlauch zu bilden und verhalten sich daher beim Abkühlungsprozeß anders als die niederviskosen Materialien für das Spritzgießen.

Auch in diesen Blasformverfahren werden vermehrt biaxial orientierte Folien aus thermoplastischen Kunststoffen zur Etikettierung von Behältnissen beim Formen eingesetzt. Die Folien müssen hierzu ein ausgewähltes Eigenschaftsprofil aufweisen, um zu gewährleisten, daß sich die Etikettenfolie und der geblasene Formkörper glatt und blasenfrei aneinander schmiegen und sich miteinander verbinden. Hierfür wurden im Stand der Technik verschiedene Lösungen vorgeschlagen.

Es ist beispielsweise im Stand der Technik bekannt, daß beim In-Mould-Blasformen Lufteinschlüsse, die als große Blasen die Optik und die Haftung beeinträchtigen durch eine besondere Oberflächenrauheit der Folie vermindert werden können.

Hierzu muß die Folie auf der dem Behälter zugewandten Seite eine Rauheit im  $\mu\text{m}$ -Bereich aufweisen, die ein Verdrängen der Luft beim Etikettieren ermöglicht. Derartige Rauheiten werden beispielsweise durch eine spezielle Rezeptur der Deckschicht von mehrschichtigen Folien oder durch Strukturierung der Oberfläche erzeugt.

So wird in der US 5,254,302 eine BOPP-Folie beschrieben, deren Rückseite durch Einprägen einer definierten Oberflächenstruktur modifiziert ist. Nach der Prägung wird die Folie auf dieser Seite mit einem Hot-Melt Klebstoffsystem derart beschichtet, daß die Oberflächenstruktur erhalten bleibt. Das Klebstoffsystem gewährt die Haftung der Etikettenfolie auf dem Formkörper und die strukturierte Oberfläche verhindert die Bildung von Blasen.

US Patent 4,986,866 beschreibt eine mehrschichtige papierähnliche Etiketten-Folie mit einer siegelfähigen Deckschicht, die vor dem Streckprozeß mechanisch mittels Walzen geprägt wird. Auch hier soll diese Oberflächenstruktur das Entlüften sicherstellen und blasenfreie Haftung des Etiketts ermöglichen.

DE 199 49 898 beschreibt die Verwendung einer Polypropylenfolie mit einer mittleren Rauigkeit von mindesten 3,5 µm für die Etikettierung beim Blasformverfahren. Diese Rauigkeit wird durch eine Polypropylenmischung in der Deckschicht erzeugt, wobei diese Mischung aus Polypropylen und unverträglichen oder teilverträglichen thermoplastischen Polymeren besteht.

Neben diesen Blasen tritt als weiterer unabhängiger unerwünschter Effekt beim Blasform-Etikettieren die Bildung einer sogenannten Orangenhaut auf. Dieser Effekt hat nichts mit den großen Blasen zu tun die durch mangelnde Entlüftung entstehen. Orangenhaut erscheint nicht in Form vereinzelter mehr oder minder großer Blasen, sondern vielmehr ist die gesamte Etikettenoberfläche mit einer gewissen Regelmäßigkeit uneben, so daß das Erscheinungsbild der Oberflächenstruktur einer Orange sehr stark ähnelt, daher häufig als Orangenhaut bezeichnet wird. Manchmal wird diese Störung auch als Lederhaut oder "leathery effect" bezeichnet. Verschiedene Lösungen wurden zur Verminderung des Orangenhauteffektes vorgeschlagen. Eine Entwicklungsrichtung basiert auf der Vermutung, daß die Orangenhaut durch Schrumpfung des blasgeformten Behälters beim Abkühlen entsteht. Andererseits schrumpfen beim Abkühlen auch die Spritzlinge des In-Mould-Spritzguß sehr stark, dennoch ist dieses Verfahren sehr viel weniger anfällig für

störende Orangenhauteffekte.

EP 0 559 484 beschreibt eine Folie für die In-Mould Etikettierung, wobei nicht zwischen Spritzguß In-Mould und Blasform In-Mould unterschieden wird. Die Folie  
5 weißt eine Deckschicht aus Polyethylen und Füllstoffen auf, welche auf einer vakuolenhaltigen Basisschicht aufgebracht ist. Die Polyethylenschicht ist dem Behälter zugewandt und auf der gegenüberliegenden Außenseite können weitere Schichten aufgebracht werden. Nach dieser Lehre kann das Auftreten eines Lederhauteffektes durch weitere pigmentierte Außenschichten kaschiert werden.

10

EP 0 546 741 beschreibt eine Folie mit einer vakuolenhaltigen Deckschicht, die auf einer nicht vakuolenhaltigen Basisschicht aufgebracht ist. Die vakuolenhaltige Deckschicht ist beim In-Mould-Prozeß dem Behälter zugewandt. Nach dieser Lehre entsteht die Orangenhaut durch Schrumpfung der vakuolenhaltigen Etikettenfolie  
15 beim Spritzgießen und kann vermieden werden, in dem man eine zu starke Vakuolenbildung vermeidet und den Füllstoffgehalt der Folie reduziert.

20

Demgegenüber lehrt WO00/12288, daß durch ein kontrolliertes Mitschrumpfen des Etiketts weniger Orangenhaut auftritt und schlägt die Verbesserung des Orangenhaut-Effektes beim Blasformen durch bestimmte Schrumpfeigenschaften der Folie vor. Danach soll die In-Mould-Etikettenfolie einen Schrumpf von mindestens 4% in beide Richtungen bei 130°C und 10min aufweisen. Durch diesen Schrumpf entsteht beim Blasform-Etikettieren weniger Orangenhaut. Diese Lehre bestätigt jedoch gleichzeitig, daß eine zu niedrige Dichte wiederum zu vermehrter  
25 Orangenhautbildung führt. Es wird daher zusätzlich empfohlen, die Dichte der Folie in einem Bereich von 0,65 bis 0,85 g/cm<sup>3</sup> zu halten.

30

In der Praxis zeigt sich, daß alle Blasformverfahren wesentlich anfälliger für Orangenhauteffekte beim Etikettieren sind, als die Verfahren der In-Mould Etikettierung beim Spritzgießen.

Alle bekannten Lehren lösen das Problem der Bildung von Orangenhaut bei der

Verwendung von biaxial orientierten Folien beim In-Mould Blasformen nicht befriedigend oder sie weisen andere gravierende Nachteile auf. Die vorgeschlagenen Maßnahmen zeigen zwar teilweise bei Spritzgußanwendungen zuverlässige Ergebnisse, aber beim Blasformverfahren ist das Erscheinungsbild des Etiketts auf dem Behälter nach wie vor mangelhaft und durch Orangenhaut stark beeinträchtigt.

EP 0 865 909 beschreibt die Verwendung von "microvoided" Folien für Etiketten. Die Folie enthält ein  $\beta$ -Nukleierungsmittel, durch welches beim Abkühlen des Schmelzefilms ein erhöhter Anteil an  $\beta$ -kristallinem Polypropylen in der Vorfolie erzeugt wird. Beim Verstrecken der Vorfolie werden "microvoids" erzeugt. Es ist beschrieben, daß die Folie eine gute Bedruckbarkeit aufweist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine Etikettenfolie zur Verfügung zu stellen, welche keine Orangenhaut bei der In-Mould-Etikettierung im Blasform-Verfahren aufweisen soll.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung einer biaxial orientierten mikroporösen Folie, die Polypropylen und  $\beta$ -Nukleierungsmittel enthält und deren Mikroporosität durch Umwandlung von  $\beta$ -kristallinem Polypropylen beim Verstrecken der Folie erzeugt wird, zur Etikettierung von Behältnissen beim Blasformen.

Es wurde gefunden, daß sich eine Folie mit einer mikroporösen Schicht hervorragend beim Blasformen-Etikettieren verwenden läßt und bei den verschiedensten Verfahrensbedingungen keinerlei Orangenhaut auftritt, wenn diese Mikroporosität indirekt durch  $\beta$ -Nukleierungsmittel erzeugt wird. Diese so erzeugten Strukturen unterscheiden sich signifikant von denen herkömmlicher vakuolenhaltiger Folien.

Die Figuren 2a und 2b zeigen die typische Struktur einer vakuolenhaltigen Schicht im Querschnitt (2a) und in einer Draufsicht (2b). Durch die Unverträglichkeit der



vakuoleninitierenden Teilchen kommt es beim Verstrecken zu Abreißen zwischen der Oberfläche des Teilchens und der Polymermatrix und es entsteht ein geschlossener luftgefüllter Hohlraum, der als Vakuole bezeichnet wird. Diese Vakuolen sind über die gesamte Schicht verteilt und reduzieren die Dichte der Folien, bzw. der Schicht.

5 Diese Folien zeigen jedoch noch immer eine gute Barriere, beispielsweise gegenüber Wasserdampf auf, da die Vakuolen geschlossen sind und die Struktur insgesamt nicht durchlässig ist.

Im Unterschied hierzu ist die poröse Schicht gasdurchlässig und zeigt wie aus den

10 Figuren 1a (Draufsicht) und 1b (Querschnitt), ersichtliche eine offenporige Netzstruktur. Diese Struktur entsteht nicht durch unverträgliche Füllstoffe, sondern nach einem technisch ganz verschiedenen Verfahren. Die mikroporöse Schicht enthält Polypropylen und  $\beta$ -Nukleierungsmittel. Diese Mischung aus Polypropylen mit  $\beta$ -Nukleierungsmittel wird zunächst wie üblich bei der Folienherstellung in einem

15 Extruder aufgeschmolzen und durch eine Breitschlitzdüse als Schmelzefilm auf eine Abkühlwalze extrudiert. Das  $\beta$ -Nukleierungsmittel fördert die Kristallisation von  $\beta$ -kristallinem Polypropylen beim Abkühlen des Schmelzefilms, so daß eine ungestreckte Vorfolie mit einem hohen Gehalt an  $\beta$ -kristallinem Polypropylen entsteht. Beim Verstrecken dieser Vorfolie können die Temperatur und

20 Streckbedingungen so gewählt werden, daß sich die  $\beta$ -Kristallite in die thermisch stabilere  $\alpha$  Phase des Polypropylens umwandeln. Da die Dichte der  $\beta$ -Kristallite niedriger ist geht diese Umwandlung mit einer Volumenschrumpfung einher und führt dadurch zu der charakteristischen porösen Struktur, ähnlich einem aufgerissenen Netzwerk.

25 Beide Verfahren sind an sich im Stand der Technik bekannt. Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine Folie mit poröser Schicht keine Orangenhaut aufweist, wenn sie beim Blasformverfahren als Etikettenfolie eingesetzt wird. Opake Folien mit einer vakuolenhaltigen Schicht ergeben beim Blasformverfahren die unerwünschte

30 Orangenhaut.

Die Zusammensetzung der mikroporösen Schicht, nachstehend auch Schicht

genannt, wird nunmehr im einzelnen näher beschrieben. Die mikroporöse Schicht enthält Propylen-Homopolymer und/oder ein Propylenblockcopolymer, gegebenenfalls zusätzlich andere Polyolefine, und mindestens ein  $\beta$ -Nukleierungsmittel, sowie gegebenenfalls zusätzlich übliche Additive, beispielsweise

5 Stabilisatoren, Neutralisationsmittel, Gleitmittel, Antistatika, Pigmente in jeweils wirksamen Mengen. Im allgemeinen wird auf zusätzliche unverträgliche vakuolenintierende Füllstoffe wie Calciumcarbonat oder Polyester, wie PET oder PBT, verzichtet, so daß die Schicht weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis

höchstens 1 Gew.-% dieser vakuoleninitierenden Füllstoffe enthält. Derartige geringe

10 Mengen können beispielsweise über die Einarbeitung von Folienregenerat in die Schicht gelangen.

Im allgemeinen enthält die Schicht mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 99,95 Gew.-%, insbesondere 90 bis 97 Gew.-%, eines Propylenhomopolymeren und/oder Propylenblockcopolymeren und 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis

15 3 Gew.-% mindestens eines  $\beta$ -Nukleierungsmittels, jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht.

Geeignete Propylenhomopolymeren enthalten 80 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 90

20 bis 100 Gew.-% Propyleneinheiten und besitzen einen Schmelzpunkt von 140°C oder höher, vorzugsweise 150 bis 170°C, und im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 0,5 bis 10 g/10 min, vorzugsweise 2 bis 8 g/10 min, bei 230°C und einer Kraft von 2,16 kg (DIN 53735). Isotaktische Propylenhomopolymere mit einem ataktischen Anteil von 15 Gew.-% und weniger, stellen bevorzugte

25 Propylenpolymere für die Schicht dar, wobei isotaktisches Propylenhomopolymer besonders bevorzugt ist.

Geeignete Propylenblockcopolymere enthalten überwiegend, d.h. mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99 Gew.-%

30 Propyleneinheiten. Geeignete Comonomere in entsprechenden Menge sind Ethylen, Butylen oder höhere Alkenhomologe, worunter Ethylen bevorzugt ist. Der Schmelzflußindex der Blockcopolymeren liegt in einem Bereich von 1 bis 15

g/10min, vorzugsweise 2 bis 10g/10Min. Der Schmelzpunkt liegt über 140°C, vorzugsweise in einem Bereich von 150 bis 165 °C.

Die angegebenen Gewichtsprozent beziehen sich auf das jeweilige Polymere.

5

Mischungen aus Propylenhomopolymer und Propylenblockcopolymer enthalten diese beide Komponenten in beliebigen Mischungsverhältnissen. Vorzugsweise liegt das Verhältnis von Propylenhomopolymer zu Propylenblockcopolymer in einem Bereich von 10 zu 90 bis 90 zu 10, vorzugsweise, 20 zu 70 bis 70 zu 20. Derartige

10 Mischungen aus Homopolymer und Blockcopolymer sind besonders bevorzugt und verbessern die Optik der mikroporösen Schicht.

Gegebenenfalls kann die poröse Schicht zusätzlich zu dem Propylenhomopolymeren und/oder Propylenblockcopolymeren anderer Polyolefine enthalten. Der Anteil dieser

15 anderen Polyolefine liegt im allgemeinen unter 30 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 20 Gew.-%. Andere Polyolefine sind beispielsweise statistische Copolymere von Ethylen und Propylen mit einem Ethylengehalt von 20 Gew.-% oder weniger, statistische Copolymere von Propylen mit C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Olefinen mit einem Olefingehalt von 20 Gew.-% oder weniger, Terpolymere von Propylen, Ethylen und

20 Butylen mit einem Ethylengehalt von 10 Gew.-% oder weniger und mit einem Butylengehalt von 15 Gew.-% oder weniger, oder Polyethylene, wie HDPE, LDPE, VLDPE, MDPE und LLDPE.

Als  $\beta$ -Nukleierungsmittel für die mikroporöse Schicht sind grundsätzlich alle

25 bekannten Zusatzstoffe geeignet, welche die Bildung von  $\beta$ -Kristallen beim Abkühlen einer Polypropylenschmelze fördern. Derartige  $\beta$ -Nukleierungsmittel, als auch ihre Wirkungsweise in einer Polypropylenmatrix, sind an sich im Stand der Technik bekannt und werden nachstehend im Einzelnen beschrieben.

30 Von Polypropylen sind verschiedene kristalline Phasen bekannt. Beim Abkühlen einer Schmelze bildet sich üblicherweise überwiegend das  $\alpha$ -kristalline PP, dessen Schmelzpunkt bei ca. 158 – 162 °C liegt. Durch eine bestimmte Temperaturführung

kann beim Abkühlen ein geringer Anteil an  $\beta$ -kristalliner Phase erzeugt werden, welche gegenüber der monoklinen  $\alpha$ -Modifikation mit 148-150°C einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt aufweist. Im Stand der Technik sind Additive bekannt, die zu einem erhöhten Anteil der  $\beta$ -Modifikation beim Auskristallisieren des Polypropylens führen, 5 beispielsweise  $\gamma$ -Quinacridone, Dihydroquinacridine oder Calciumsalze der Phtalsäure.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden in der porösen Schicht vorzugsweise hochaktive  $\beta$ -Nukleierungsmittel eingesetzt, welche beim Abkühlen des Schmelzefilms einen  $\beta$ -Anteil von 30-90%, vorzugsweise von 50-80% erzeugen. 10 Hierfür ist beispielsweise ein zweikomponentiges Nukleierungssystem aus Calciumcarbonat und organischen Dicarbonsäuren geeignet, welches in der DE 3610644 beschrieben ist, auf welche hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders vorteilhaft sind Calciumsalze der Dicarbonsäuren, wie Calciumpimelat oder Calciumsuberat wie in DE 4420989 beschrieben, auf die ebenfalls ausdrücklich 15 Bezug genommen wird. Auch die in EP-0557721 beschriebenen Dicarboxamide insbesondere N,N-Dicyclohexyl-2,6-Naphtalen dicarboxamide sind geeignete  $\beta$ -Nukleierungsmittel.

Zusätzlich zu den Nukleierungsmitteln ist die Einhaltung eines bestimmten 20 Temperaturbereiches und Verweilzeiten bei diesen Temperaturen für die Erzielung eines hohen Anteils an  $\beta$ -kristallinem Polypropylen wichtig. Die Abkühlung des Schmelzefilms erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 130°C, insbesondere 80 bis 120°C. Eine langsame Abkühlung fördert das Wachstum der  $\beta$ -Kristallite ebenfalls, daher sollte die Abzugsgeschwindigkeit, d.h. die Geschwindigkeit 25 mit welcher der Schmelzefilm über die erste Kühlwalze läuft, langsam sein, damit die notwendigen Verweilzeiten bei den gewählten Temperaturen ausreichend lange sind. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt vorzugsweise weniger als 25 m/min, insbesondere 1 bis 20 m/min.

30 Besonders bevorzugte Ausführungsformen enthalten 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-% Calcium-Pimelat oder Calcium-Suberat in der mikroporösen Schicht aus

Propylenhomopolymer.

Im allgemeinen ist die mikroporöse Etikettenfolie einschichtig und besteht nur aus der mikroporösen Schicht. Es versteht sich jedoch von selbst, daß diese einschichtige Folie gegebenenfalls mit einer Bedruckung oder einer Beschichtung  
5 versehen werden kann, bevor sie als Etikettenfolie beim Blasformen eingesetzt wird. Für solche einschichtigen Ausführungsformen liegt die Dicke der Folie, d.h. der porösen Schicht in einem Bereich von 20 bis 100µm, vorzugsweise 30 bis 80µm.

- 10 Gegebenfalls kann die mikroporöse Schicht auf der Außenseite mit einer Corona, Flamm- oder Plasmabehandlung versehen werden, um die Haftung gegenüber Druckfarben oder Beschichtungen zu verbessern.

Die Dichte der mikroporösen Schicht liegt im allgemeinen in einem Bereich von 0,2 bis 0,85 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,3 bis 0,6 g/cm<sup>3</sup>, wobei eine Dichte von weniger als 0,5 g/cm<sup>3</sup> bevorzugt ist. Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine besonders niedrige Dichte nicht wie bei vakuolenhaltigen, opaken Folien zu einer Verstärkung des Orangenhauteffektes führt. Bezüglich vakuolenhaltiger, opaker Folien lehren einschlägige Schriften, daß eine zu niedrige Dichte durch zu starkes voiding zu  
20 einem verstärkten Orangenhauteffekt führt. Überraschenderweise ist dies bei porösen Folien nicht der Fall. Die Dichte kann auf extrem niedrige Werte gesenkt werden und die Folie läßt sich dennoch beim Blasformen einwandfrei applizieren, ohne daß eine störende Orangenhaut auftritt.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform kann die mikroporöse Schicht mit einer weiteren, Deckschicht versehen werden, wobei die mikroporöse Schicht bei der erfindungsgemäßen Verwendung dieser mehrschichtigen Ausführungsform dem Behältnis zugewandt wird und sich beim Blasformen mit dem Formkörper verbindet. Entsprechend bildet die zusätzlichen Deckschicht die Außenseite. Die zusätzliche  
30 Deckschicht kann beispielsweise durch Laminierung oder Kaschierung der porösen Schicht mit einer weiteren Folie aufgebracht werden. Vorzugsweise handelt es sich um eine coextrudierte Deckschicht.

Die gegebenenfalls coextrudierte Deckschicht enthält im allgemeinen mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis <100 Gew.-%, insbesondere 90 bis 98 Gew.-%, eines Polyolefins, vorzugsweise eines Propylenpolymeren und gegebenenfalls weitere  
5 übliche Additive wie Neutralisationsmittel, Stabilisator, Antistatika, Gleitmittel, z.B. Fettsäureamide oder Siloxane oder Antiblockmittel in jeweils wirksamen Mengen.

Das Propylenpolymere der Deckschicht ist beispielsweise ein Propylenhomopolymer, wie vorstehend für die poröse Schicht bereits beschrieben oder ein  
10 Copolymer aus Propylen und Ethylen oder Propylen und Butylen oder Propylen und einem anderen Olefin mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. Für die Zwecke der Erfindung sind für die Deckschicht auch Terpolymere von Ethylen und Propylen und Butylen oder Ethylen und Propylen und einem anderen Olefin mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen geeignet. Weiterhin können Mischungen oder Blends aus zwei oder mehreren der  
15 genannten Co- und Terpolymeren eingesetzt werden.

Für die Deckschicht sind statistische Ethylen-Propylen-Copolymere und Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymere bevorzugt, insbesondere statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 5 bis  
20 8 Gew.-%, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Co- oder Terpolymeren.

25 Die vorstehend beschriebenen statistischen Co- und Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 105°C bis 140°C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150°C.  
30 Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230°C und einer Kraft von 2,16kg (DIN 53735) gemessen.

Die Dicke dieser Deckschicht liegt im allgemeinen in einem Bereich von 1 bis 5µm. Gegebenenfalls kann die Oberfläche dieser Deckschicht zur Verbesserung der Bedruckbarkeit mit einer Corona-, Flamm oder Plasmabehandlung versehen werden. Die Dichte der Folie wird durch die nicht poröse Deckschicht, die auch keine  
5 Vakuolen enthält, gegenüber einschichtigen Ausführungsformen nur unwesentlich erhöht und liegt daher auch für diese Ausführungsformen im allgemeinen in einem Bereich von 0,25 bis 0,8 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,25 bis 0,6g/cm<sup>3</sup>, insbesondere < 0,5 g/cm<sup>3</sup>.

10 Gegebenenfalls kann die Deckschicht zusätzlich übliche Additive wie Stabilisatoren, Neutralisationsmittel, Antiblockmittel, Gleitmittel, Antistatika etc. in jeweils üblichen Mengen enthalten.

Die poröse Folie für die erfindungsgemäße Verwendung wird vorzugsweise nach  
15 dem an sich bekannten Extrusionsverfahren oder Coextrusionsverfahren hergestellt.

Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, daß das Polypropylen, welches mit β-Nukleierungsmittel vermischt ist, in einem Extruder aufgeschmolzen und durch eine Flachdüse auf eine Abzugswalze extrudiert wird, auf der sich die Schmelze  
20 unter Ausbildung der β-Kristallite verfestigt. Im Falle der zweischichtigen Ausführungsform erfolgt die entsprechende Coextrusion zusammen mit der Deckschicht. Die Abkühltemperaturen und Abkühlzeiten werden so gewählt, daß ein möglichst hoher Anteil an β-kristallinem Polypropylen in der Vorfolie entsteht. Diese Vorfolie mit einem hohen Anteil an β-kristallinem Polypropylen wird anschließend  
25 derart biaxial gestreckt, daß es bei der Verstreckung zu einer Umwandlung der β-Kristallite in alpha Polypropylen kommt. Die biaxial gestreckte Folie wird abschließend thermofixiert und gegebenenfalls auf einer Oberfläche corona-, plasma- oder flammbehandelt.

30 Die biaxiale Streckung (Orientierung) wird im allgemeinen aufeinanderfolgend durchgeführt werden, wobei vorzugsweise zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird.

Die Abzugswalze oder die Abzugswalzen werden bei einer Temperatur von 60 bis 130°C, vorzugsweise 80 bis 120°C gehalten, um die Ausbildung eines hohen Anteils an  $\beta$ -kristallinem Polypropylen zu fördern.

5

Bei der Verstreckung in Längsrichtung beträgt die Temperatur weniger als 140°C, vorzugsweise 90 bis 125 °C. Das Streckverhältnis liegt in einem Bereich 3:1 bis 5:1. Die Verstreckung in Querrichtung erfolgt bei einer Temperatur von größer 140°C, vorzugsweise bei 145 bis 160°C. Das Querstreckverhältnis liegt in einem Bereich von 3:1 bis 6:1 gestreckt.

10

Das Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnellaufender Walzen durchführen und das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens.

15

An die biaxiale Streckung der Folie schließt sich im allgemeinen ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,5 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 110 bis 150°C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickleinrichtung aufgewickelt.

20

Vorzugsweise wird, wie oben erwähnt, nach der biaxialen Streckung üblicherweise eine Oberfläche der Folie nach einer der bekannten Methoden corona-, plasma- oder flammbehandelt.

25 Für die alternative Coronabehandlung wird die Folie zwischen zwei als Elektroden dienenden Leiterelementen hindurchgeführt wird, wobei zwischen den Elektroden eine so hohe Spannung, meist Wechselspannung (etwa 10 000 V und 10 000 Hz), angelegt ist, daß Sprüh- oder Coronaentladungen stattfinden können. Durch die Sprüh- oder Coronaentladung wird die Luft oberhalb der Folienoberfläche ionisiert und reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so daß polare Einlagerungen in der im wesentlichen unpolaren Polymermatrix entstehen. Die  
30 Behandlungsintensitäten liegen im üblichen Rahmen, wobei 38 bis 45 mN/m



bevorzugt sind.

Nach diesem Verfahren erhält man eine poröse Folie mit einem opaken Aussehen. Die poröse Schicht hat eine netzähnliche Struktur (siehe Figuren 1a und 1b), die gegenüber Gasen durchlässig ist. Im allgemeinen weisen diese Folien einen Gurely-Wert im Bereich von > 50 Sek. und eine Porosität im Bereich von 5 bis 80 % auf.

Erfindungsgemäß wird die poröse Folie beim Blasformverfahren eingesetzt. Einzelheiten des Blasformverfahrens sind vorstehend im Zusammenhang mit dem Stand der Technik bereits beschrieben. Vorzugsweise verwendet man die poröse Folie zu Etikettierung von Polyethylenbehältern beim Blasformen. Geeignete Blasformverfahren sind beispielsweise auch in ISDN 3-446-15071-4 beschrieben, auf welches hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

#### Schmelzflußindex

Der Schmelzflußindex der Propylenpolymeren wurde nach DIN 53 735 bei 2,16 kg Belastung und 230 °C gemessen und bei 190°C und 2,16 kg für Polyethylene.

#### Schmelzpunkte

DSC-Messung, Maxima der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 K/min.

#### Dichte

Die Dichte wird nach DIN 53 479, Verfahren A, bestimmt.

Die Erfindung wird nunmehr durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

#### Beispiel 1

Nach dem Extrusionsverfahren wurde aus einer Breitschlitzdüse bei einer

Extrusionstemperatur von 245 °C eine einschichtige Folie extrudiert. Die Folie hatte die folgende Zusammensetzung:

- |    |               |  |
|----|---------------|--|
|    | ca. 50 Gew.-% | Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und |
| 5  |               |  |
|    | ca. 49 Gew.-% | Propylen-Ethylen-Blockcopolymerisat mit einem Ethylenanteil von ca. 5 Gew.-% bezogen auf das Blockcopolymer und einem MFI (230°C und 2,16 kg) von 6 g/10min  |
| 10 | 0,1 Gew.-%    | Ca- Pimelat als $\beta$ -Nukleierungsmittel  |

Die Folie enthielt zusätzlich Stabilisator und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen.

- 15 Die aufgeschmolzene Polymermischung wurde nach der Extrusion über eine erste Abzugswalze und ein weiteres Walzentrio abgezogen und verfestigt, anschließend längsgestreckt, quergestreckt und fixiert, wobei im einzelnen die folgenden Bedingungen gewählt wurden:

- |    |                       |   |
|----|-----------------------|---|
|    | Extrusion:            | Extrusionstemperatur 245 °C                               |
| 20 | Abkühlwalze:          | Temperatur 125°C, Verweilzeit auf der Abzugswalze 55 sec. |
|    | Längsstreckung:       | Streckwalze T = 90 °C                                     |
|    | Längsstreckung um den | Faktor 4  |
|    | Querstreckung:        | Aufheizfelder T = 145 °C                                  |
| 25 | Streckfelder          | T = 145 °C  |
|    | Querstreckung um den  | Faktor 4  |

Die so hergestellte poröse Folie war ca. 80 µm dick und wies eine Dichte von 0,35 g/cm<sup>3</sup> auf und zeigte ein gleichmäßiges weiß-opakes Aussehen. Die Porosität betrug 56% und der Gurley-Wert 1040 s.

5

#### Beispiel 2

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurden jetzt als β-Nukleierungsmittel 0,3 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Schicht eines Dicarboxamids eingesetzt. Die so hergestellte poröse Folie war ca. 70 µm dick und wies eine Dichte von 0,40 g/cm<sup>3</sup> auf und zeigte ein gleichmäßiges weiß-opakes Aussehen. Die Porosität betrug 51% und der Gurley-Wert 1200 s.

#### Beispiel 3

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurden jetzt 0,2 Gew.-% Calciumsuberat als β-Nukleierungsmittel eingesetzt. Die so hergestellte poröse Folie war ca. 80 µm dick und wies eine Dichte von 0,54 g/cm<sup>3</sup> auf und zeigte ein gleichmäßiges weiß-opakes Aussehen. Die Porosität betrug 37% und der Gurley-Wert 3600 s.

20

#### Vergleichsbeispiel

Es wurde durch Coextrusion und durch anschliessende stufenweise Orientierung in Längs- und in Querrichtung eine opake dreischichtige Folie mit einem Schichtaufbau ABC mit einer Gesamtdicke von 80 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 0,6µm.

Basisschicht B (= vakuolenhaltige Schicht):

30	93 Gew.-%	Propylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt von 165°C
	7,0 Gew.-%	CaCO <sub>3</sub> vom Typ Millicarb mit einem mittleren Durchmesser von 3µm

**Deckschicht A.**

- 5 99,67 Gew.-% statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres mit einem C2-Gehalt von 3,5 Gew.-%
- 0,33 Gew.-% SiO<sub>2</sub> als Antiblockmittel mit einer mittleren Durchmesser von 2 µm
- Deckschicht B wie Deckschicht A

10

Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

- Extrusion Temperaturen 280°C
- Temperatur der Abzugswalze: 30 °C
- 15 Längsstreckung: Temperatur: 122 °C
- Längsstreckverhältnis: 6,0
- Querstreckung: Temperatur: 155 °C
- Querstreckverhältnis: 8,0
- Fixierung: Temperatur: 140 °C
- 20 Konvergenz: 15 %

25

Auf diese Weise wurde eine opake vakuolenhaltige Folie erhalten mit einer Dichte von 0,6 g/cm<sup>3</sup>. Die Folie war nicht porös, ein Gurley Wert ließ sich daher an dieser Folie nicht bestimmen.

**Erfindungsgemäße Verwendung**

- Die Folien nach den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden auf Etikettenform zugeschnitten, wie üblich an der Blasformmaschine bereitgestellt und vor dem
- 30 Blasformprozeß in die Form eingelegt. Eine Blasformmaschine wurde mit einem Werkzeug für eine bauchige Flasche bestückt. Die Blasformmaschine wurde mit HD-PE Blasformware mit einem MFI von 0,4 g/10min beschickt. Das HDPE wurde bei

einer Masse Temperatur von ca. 200°C durch eine Ringdüse schlauchförmig extrudiert wurde. Die Form wurde geschlossen und dabei das untere Ende des Schmelzeschlauches versiegelt. In das obere Ende des Schlauches wurde eine Lanze eingefahren und der Schlauch mit einem Druck von 10 bar in der Form aufgeblasen. Anschließend wurde die Form auseinander gefahren und der Behälter entnommen.

Die porösen Etikettenfolien nach den Beispielen 1 bis 3 waren mit dem Behälter fest verbunden und zeigten sämtlich ein einwandfrei glattes Aussehen, ohne irgendwelche Anzeichen von Orangenhaut. Die opake vakuolenhaltige Folie nach dem Vergleichsbeispiel war ebenfalls mit dem Behälter verbunden und zeigte das charakteristische Erscheinungsbild der Orangenhaut.

### Patentansprüche

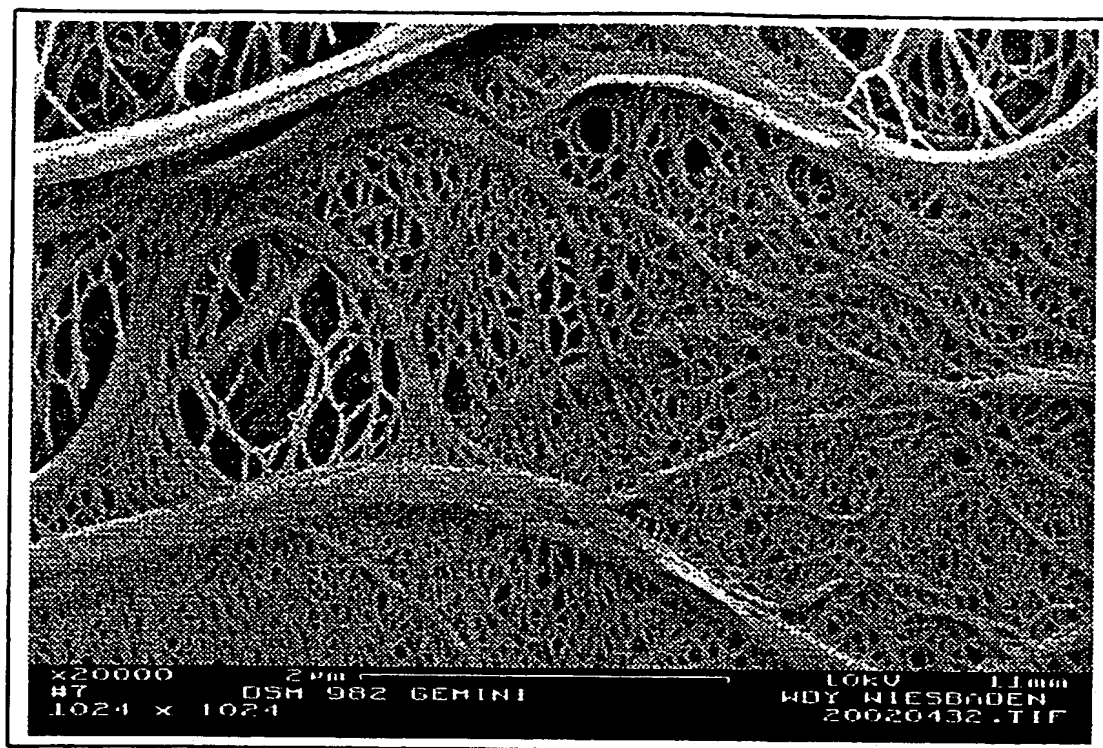
1. Verwendung einer biaxial orientierten mikroporösen Folie, die ein  
5 Propylenpolymere und mindestens ein  $\beta$ -Nukleierungsmittel enthält und deren  
Mikroporosität durch Umwandlung von  $\beta$ -kristallinem Polypropylen beim Verstrecken  
der Folie erzeugt wird, zur Etikettierung von Behältnissen beim Blasformen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Porosität der  
10 Folie in einem Bereich von 500 bis 1300 Gurley liegt.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichte der  
Folie in einem Bereich 0,2 bis 0,85 g/cm<sup>3</sup> liegt.
- 15 4. Verwendung nach Anspruch 2 und/oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß die  
Folie ein Propylenhomopolymere und/oder ein Propylenblockcopolymeres enthält.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das die Folie eine  
Mischung aus Propylenhomopolymer und Propylenblockcopolymer enthält und das  
20 Verhältnis in einem Bereich von 90:10 bis 10:90 liegt.
6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Folie 0,001Gew% bis 5 Gew%.- bezogen auf das Gewicht  
der  $\beta$ - nukleierten Schicht  $\beta$ -Nukleierungsmittel enthält.  
25
7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Nukleierungsmittel ein Calciumsalz der Pimelinsäure oder  
der Suberinsäure oder ein Carboxamid ist.
- 30 8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Folie nach dem Stenterverfahren hergestellt ist und die  
Abzugswalzentemperatur in einem Bereich von 60 bis 130 °C liegt.

9. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das applizierte Etikett keine Orangenhaut aufweist.

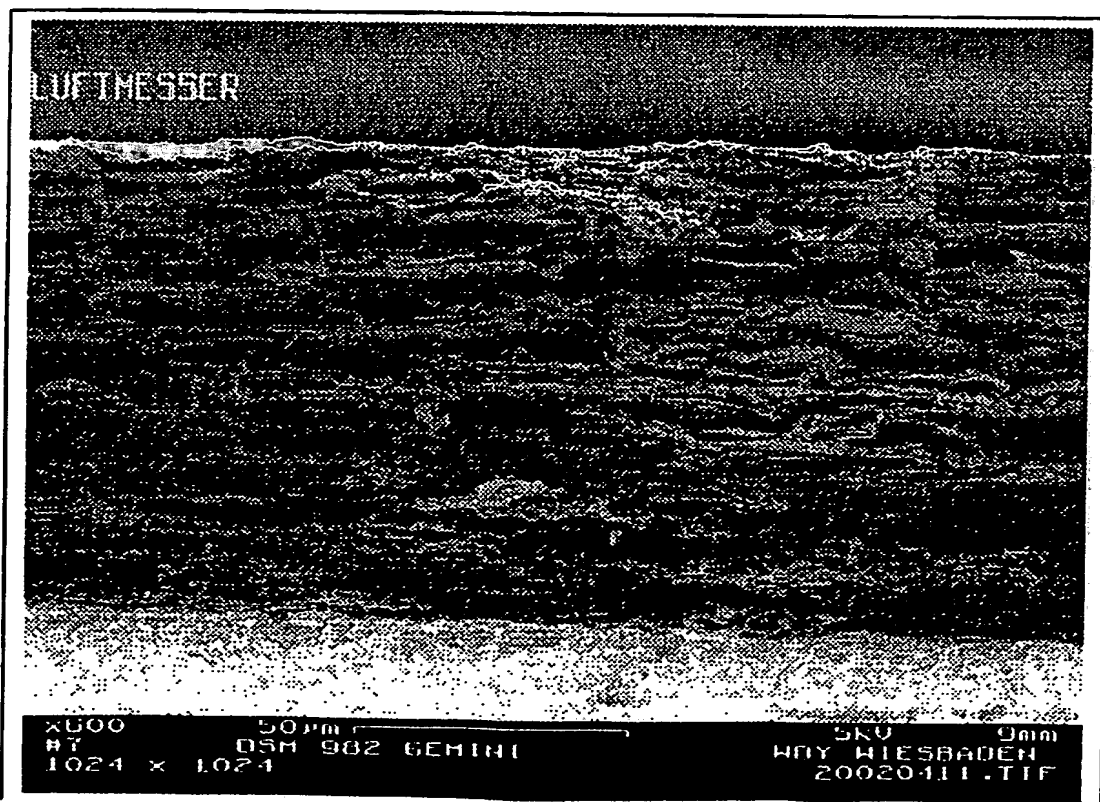
- 5 10. Verfahren zur Herstellung eines etikettierten Behälters mittels Blasformverfahren, bei dem man ein thermoplastische Polymer durch eine Ringdüse als Schmelzeschlauch in eine zweiteilige Form extrudiert, in welche eine Folie oder mindestens ein Folienabschnitt einlegt ist, und durch Schließen der zweiteiligen Form den Schmelzeschlauch an einem Ende abquetscht und am
- 10 gegenüberliegenden Ende derart Luft einführt, daß der Schmelzeschlauch aufgeblasen wird und sich derart an die Form anpaßt, daß dabei ein Hohlkörper geformt und gleichzeitig das eingelegte Etikett appliziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Etikett aus einer biaxial orientierten porösen Folie besteht, die eine offenporige netzartige Struktur aufweist, welche bei der Herstellung der
- 15 Folie durch Umwandlung von  $\beta$ -kristallinem Polypropylen in  $\alpha$ -kristallines Polypropylen beim Verstrecken erzeugt wurden.

\*\*\*\*\*

Figur 1a

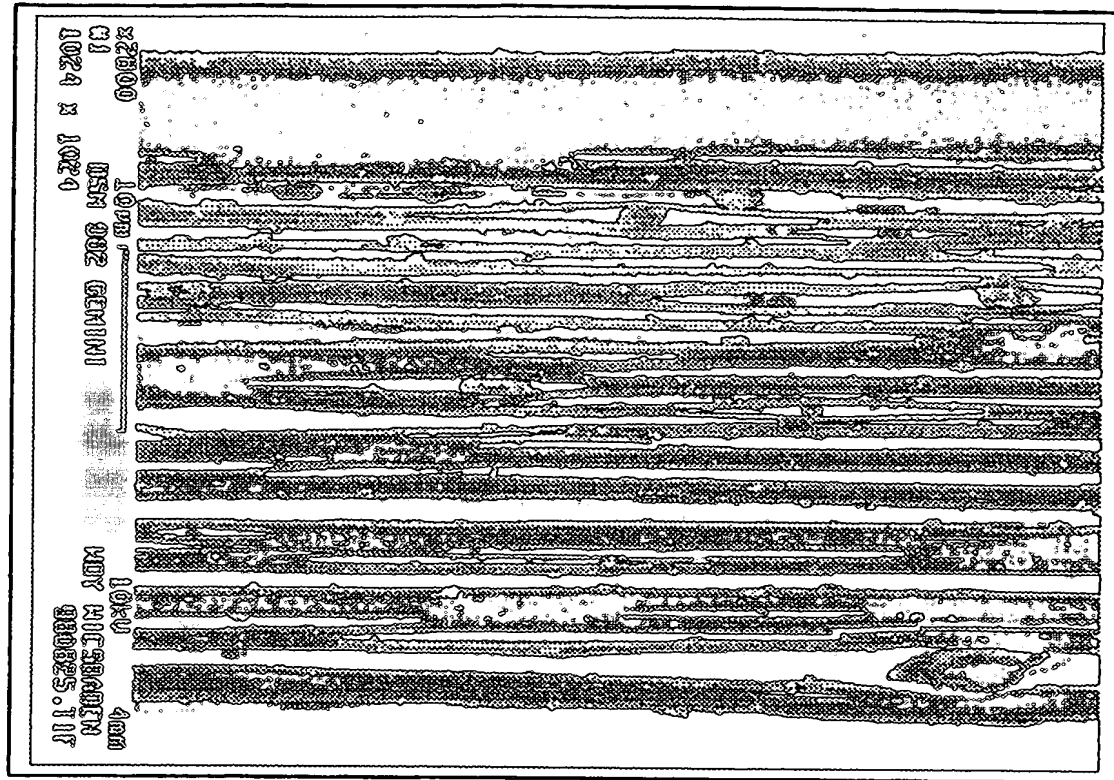


Figur 1b

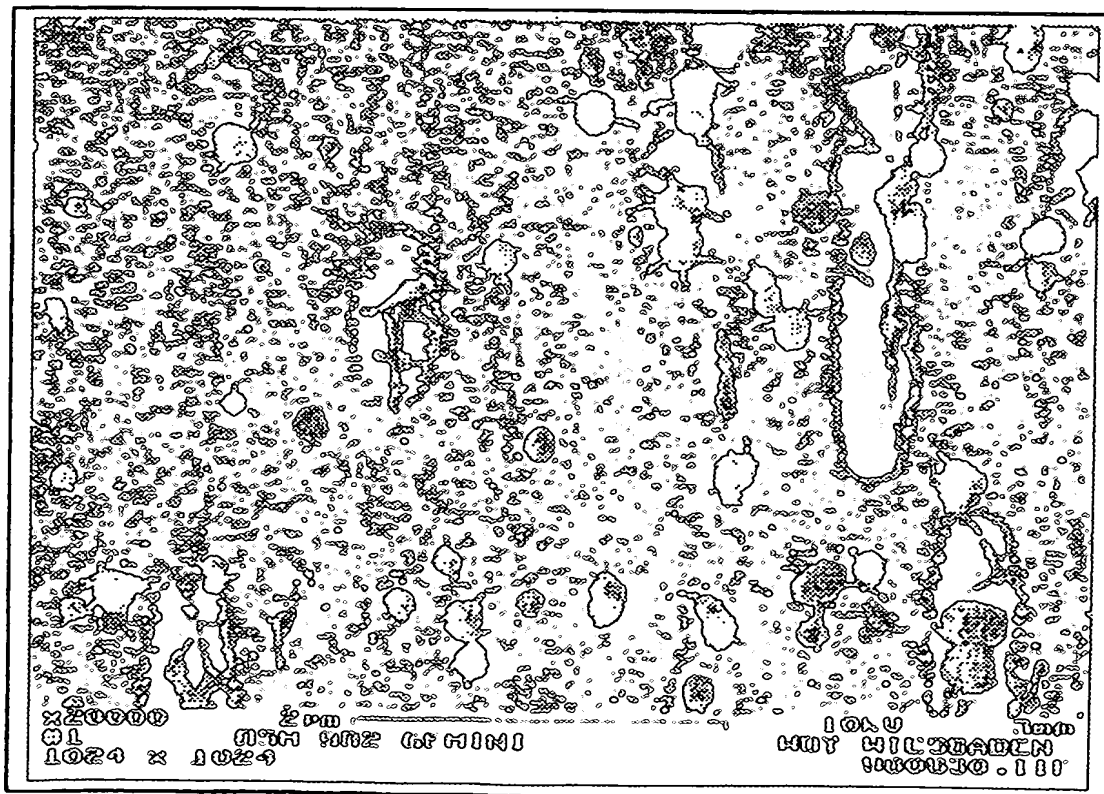




Figur 2a



Figur 2b



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03233

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/18 B29C49/24 G09F3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J B29C G09F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 865 909 A (HOECHST TRESPAPHAN GMBH) 23 September 1998 (1998-09-23) cited in the application example 3 page 2, line 18 ---	1-10
X	WO 99 55518 A (APPLIED EXTRUSION TECHNOLOGIES) 4 November 1999 (1999-11-04) Probe 1C page 5, paragraph 3 page 14, paragraph 2 ---	1-10
A	US 5 231 126 A (SHI GUAN-YI ET AL) 27 July 1993 (1993-07-27) column 3, line 35 - line 40 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the International filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

21 July 2003

Date of mailing of the International search report

29/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03233

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0865909	A	23-09-1998	GB 2323323 A	23-09-1998
			AU 734888 B2	28-06-2001
			AU 5842798 A	24-09-1998
			EP 0865909 A1	23-09-1998
			PL 325393 A1	28-09-1998
			US 2002029844 A1	14-03-2002
			US 2002197463 A1	26-12-2002
			ZA 9802237 A	11-11-1998
WO 9955518	A	04-11-1999	US 6228316 B1	08-05-2001
			AU 3366699 A	16-11-1999
			WO 9955518 A1	04-11-1999
US 5231126	A	27-07-1993	CN 85100465 A	09-07-1986
			DE 3610644 A1	02-10-1986
			JP 2055797 C	23-05-1996
			JP 7084502 B	13-09-1995
			JP 61281105 A	11-12-1986

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03233

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08J5/18 B29C49/24 G09F3/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J B29C G09F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 865 909 A (HOECHST TRESPAPHAN GMBH) 23. September 1998 (1998-09-23) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 3 Seite 2, Zeile 18	1-10
X	WO 99 55518 A (APPLIED EXTRUSION TECHNOLOGIES) 4. November 1999 (1999-11-04) Probe 1C Seite 5, Absatz 3 Seite 14, Absatz 2	1-10
A	US 5 231 126 A (SHI GUAN-YI ET AL) 27. Juli 1993 (1993-07-27) Spalte 3, Zeile 35 - Zeile 40	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

21. Juli 2003

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

29/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, M

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03233

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0865909 A	23-09-1998	GB 2323323 A	23-09-1998
		AU 734888 B2	28-06-2001
		AU 5842798 A	24-09-1998
		EP 0865909 A1	23-09-1998
		PL 325393 A1	28-09-1998
		US 2002029844 A1	14-03-2002
		US 2002197463 A1	26-12-2002
		ZA 9802237 A	11-11-1998
WO 9955518 A	04-11-1999	US 6228316 B1	08-05-2001
		AU 3366699 A	16-11-1999
		WO 9955518 A1	04-11-1999
US 5231126 A	27-07-1993	CN 85100465 A	09-07-1986
		DE 3610644 A1	02-10-1986
		JP 2055797 C	23-05-1996
		JP 7084502 B	13-09-1995
		JP 61281105 A	11-12-1986

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**